

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

10/009507

REC'D 01 SEP 2000	
WIPO	PCT

Bescheinigung

EP 00/06092

Die Anmelderin Consortium für elektrochemische Industrie GmbH in
München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches
aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure"

ETU

am 22. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 07 C 51/44 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 29. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 34 410.8
Dzierzon

Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Reaktionsgemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Herstellung von Essigsäure durch katalytische
10 Oxidationsreaktionen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise der Gasphasenoxidation von C₄-Kohlenwasserstoffen, fallen Produktströme an, die als Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten.

15 Zur weiteren Aufarbeitung müssen diese Produktströme in ihre Einzelkomponenten getrennt werden. Eine destillative Trennung eines ternären Säure-Wasser-Gemisches aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in seine Reinkomponenten bereitet
20 beispielsweise erhebliche Probleme, da das System neben dem binären Wasser-Ameisensäure-Maximumazeotrop zusätzlich ein ternäres Wasser-Ameisensäure-Essigsäure-Sattelazeotrop enthält.

Enthält ein derartiges Gemisch eine hohe Wasserkonzentration, so ergibt sich bei der destillativen Trennung ein enormer zusätzlicher Energiebedarf, da das gesamte Wasser als niedrigstsiedende Komponente über den Kopf einer Kolonne destilliert werden muß.

30 Hunsmann und Simmrock (Chemie-Ing.-Tech., 38, 1966) empfehlen zur Trennung von wäßrigen Gemischen mit einem Essigsäuregehalt von größer 60 Gew.-% und einem Ameisensäuregehalt von 5 Gew.-% die Anwendung der Azeotropdestillation zur Erleichterung der Trennung und zur Reduzierung der dabei benötigten Energie. Als
35 Azeotropschleppmittel für die Entwässerung wird Ethyl-n-Butylether vorgeschlagen. Das Azeotrop aus Wasser und Schleppmittel siedet bei ca. 91°C und enthält etwa 10 Gew.-%

Wasser. Das Schleppmittel Ethyl-n-Butylether bildet dabei kein Azeotrop mit Ameisensäure und Essigsäure.

5 In DE-A 1204214 wird zur Abtrennung von Ameisensäure die Azeotroprektifikation mit n-Butylchlorid als Schleppmittel empfohlen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Schleppmittel.

10 Aus US-A 5633402 ist ein Verfahren zur Trennung von binären Gemischen aus Ameisensäure und Essigsäure mittels Azeotropdestillation bekannt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird dabei Methylformat verwendet. Eine Abtrennung von Wasser wird in diesem Verfahren nicht beschrieben.

15 Aus DE-A 4426132, EP-A 0635474, DE-A 19610356 (US-A 5662780), sind verschiedene Verfahren zur Reinigung und zur Entwässerung von Essigsäure mittels Azeotropen mit unterschiedlichen Schleppmitteln bekannt. Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und
20 Ameisensäure.

Aus US-A 5173156, US-A 5006205, US-A 4877490 und US-A 4935100 sind Verfahren zur Entwässerung von Ameisensäure mittels Extraktivrektifikation bekannt. Dabei werden als Schleppmittel beispielsweise Cyclohexanon, Oxalsäure, Decansäure und Methylsalicylat genannt.

EP-A 156309 (CA-A 1238919) und EP-A 12321 (US-A 4262140) beschreiben die Entwässerung von Ameisensäure über
30 ~~Extraktivrektifikation mit Carboxamiden als Hilfsstoffe.~~
Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und Ameisensäure.

35 Aus dem "Process Economics Program" Report No. 37A (1973) des Stanford Research Institute ist ein Verfahren zur Trennung eines wäßrigen Gemisches aus etwa 42 Gew.-% Essigsäure und 2 Gew.-% Ameisensäure bekannt. Das wäßrige Gemisch wird dabei durch Gegenstromextraktion mit Diisopropylether

aufkonzentriert. In der Entwässerungs- und Lösungsmittelrückgewinnungskolonne wird das Wasser als Azeotrop aus Wasser und Diisopropylether über Kopf abdestilliert. Das Sumpfprodukt, ein Gemisch aus Essigsäure und Ameisensäure mit ca. 0,12 Gew.-% Wasser wird durch Azeotroprektifikation weiter aufgetrennt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird Benzol verwendet. Von großem Nachteil an diesem Verfahren ist die geringe Qualität der abgetrennten Ameisensäure, die noch ca. 1 Gew.-% Essigsäure, ca. 2 Gew.-% Wasser und ca. 7 Gew.-% Benzol enthält. Die Verwendung von Benzol in diesem Verfahren und der Restgehalt an Benzol in der Ameisensäure machen dieses Verfahren jedoch unattraktiv.

Alle im Stand der Technik bekannten Verfahren sind entweder nur dazu geeignet binäre Mischungen wie Essigsäure/Wasser, Ameisensäure/Wasser, und Essigsäure/Ameisensäure zufriedenstellend zu trennen, oder nur für wäßrige Säuregemische wirtschaftlich anwendbar, in denen eine hohe Konzentration an Säure (> 60 Gew.-%) vorliegt. Weiterhin sind einige der bekannten Verfahren durch Ihren Einsatz von Benzol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen nach heutigen Sicherheits- und Umweltgesichtspunkten nicht mehr akzeptabel.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Trennung eines ternären, wäßrigen Gemisches aus Säuren in seine Reinkomponenten bereitzustellen, daß die im Stand der Technik genannten Nachteile nicht besitzt.

Es wurde nun gefunden, daß die Trennung und Reinigung eines Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Hochsiedern (im weiteren Rohsäure genannt) besonders gut durchführbar ist, wenn in einem ersten Schritt mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren extrahiert wird und anschließend der Extraktstrom, überwiegend bestehend aus Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure, Hochsiedern und Wasser, in einer Folge von Destillationsschritten in die Bestandteile Lösungsmittel, das zur Extraktion zurückgeführt wird, Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Hochsieder

aufgetrennt wird, und der Raffinatstrom in einem weiteren Destillationsschritt mittels einer Lösungsmittelstripperkolonne vom Lösungsmittel befreit wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des
- 10 Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B)
- 15 bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem
- 20 Phasentrenner (25) zugeführt wird, wobei die entstehende wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel der Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase dem Extraktor (7) zurückgeführt wird.

- In der ersten Stufe (Extraktion) des erfindungsgemäßen Verfahrens (Fig. 1) wird die eingesetzte Rohsäure, bestehend aus wechselnden Anteilen von Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Schwersiedern einem Extraktor (7) zugeführt und mit einem Lösungsmittel kontaktiert. Der Extraktor (7) kann dabei
- 30 einstufig oder bevorzugt mehrstufig aufgebaut sein. Der Lösungsmittelstrom kann in diesem Verfahren in Richtung des Stroms der Rohsäure gerichtet sein oder bevorzugt im Gegenstrom zur Rohsäure ausgelegt sein. Als Lösungsmittel können dabei Ether, Ester, Ketone, Alkohole, bevorzugt Ether und Ester mit 4
- 35 bis 7 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Ethylbutylether, Ethylacetat und Isopropylacetat, in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 bis 20-fachen,

bevorzugt 1 bis 5-fachen, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,5-fachen verwendet werden.

Das aus dem Extraktor (7) erhaltene Raffinat wird über Leitung
5 (15) der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt, wo über
den Sumpf reines Wasser entnommen wird. Das Kopfprodukt der
Lösungsmittelstripperkolonne wird einem Phasentrenner (9)
zugeführt. Die dort anfallende wäßrige Phase geht über Leitung
(10) in den Kopf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zurück,
10 die anfallende organische Phase wird über Leitung (14) dem
Extraktor (7) zurückgeführt.

Das aus dem Extraktor (7) abgezogene Extrakt, enthaltend
wechselnde Anteile an Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure,
15 Wasser und Schwesiedler wird vom Extraktor in eine
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) kann unter
Normaldruck, bevorzugt unter erhöhtem Druck betrieben werden.

20 Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) wird dabei
vorzugsweise unter einem Druck von $1 \cdot 10^5$ bis $50 \cdot 10^5$ Pa,
bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$, besonders bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$
Pa betrieben.

In dieser Kolonne wird das Extrakt durch Destillation in zwei
Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom (Mischung (A)), bestehend
aus einem Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser wird dabei über
Kopf der Kolonne entnommen und einem Phasentrenner (25)
zugeführt. Die wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel
30 wird über Leitung (26) abgetrennt, und der
Lösungsmittelstripperkolonne (11), bevorzugt an der
Einspeisestelle des Raffinats, zugeführt. Die organische Phase
wird über Leitung (27) entnommen und dem Extraktor (7)
zurückgeführt.

35 Der zweite aus Kolonne (8) erhaltene Teilstrom (Mischung (B)),
bestehend aus den Komponenten Essigsäure, Ameisensäure und
Hochsiedern, wird aus der Lösungsmitteldestillationskolonne (8)

- über den Sumpf abgezogen und einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) eingeleitet. Die Kolonne (29) wird ebenfalls unter normalem Druck, vorzugsweise unter erhöhtem Druck bei $1 \cdot 10^5$ bis $50 \cdot 10^5$ Pa, bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$ Pa, besonders bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Aus dieser Kolonne (29) wird über Kopf die reine Ameisensäure über Leitung (19) entnommen. Über den Sumpf wird ein ameisensäurefreies Gemisch aus Essigsäure und Hochsiedern entnommen und über Leitung (31) einer Essigsäuredestillationskolonne (5) zugeführt, in der die Auftrennung des Reststroms in reine Essigsäure und Schwersiedern erfolgt. Die Essigsäure wird am Kopf über Leitung (17) abgezogen und die Schwersieder werden am Kolonnensumpf über Leitung (18) abgetrennt.
- 15 In einer besonderen Ausführungsform (Fig. 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben, daß aus dem Sumpf über Leitung (28) ein Teil des Wassers mitgeschleppt wird und zusammen mit der Essigsäure, der Ameisensäure und den Schwersiedern in die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) überführt wird. In diesem Fall wird aus der Destillationskolonne (29) über einen zusätzlichen Seitenabzug das Wasser mit geringen Anteilen an Essigsäure und Ameisensäure über Leitung (35) abgezogen und verworfen oder über Leitung (35) zum Rohsäureeingang (6) oder eine andere Stelle des Extraktors (7) zurückgeführt.

Bei dieser Ausführungsform wird die Trennaufgabe in der Lösungsmittelkolonne (8) gegenüber dem in Fig.1 aufgezeigten Verfahren durch das Mitschleppen von Wasser wesentlich vereinfacht. Weiterhin wird durch den zusätzlichen Seitenabzug an der Ameisensäuredestillationskolonne (29) auch die Trennung in reine Ameisensäure und das Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder, vereinfacht.

35

In einer weiteren Ausführungsform (Fig.3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zur Erleichterung der Trennung ebenfalls so betrieben, daß der am

Sumpf über Leitung (28) abgetrennte Teilstrom (Mischung (B)) noch geringe Mengen an Wasser enthält.

Dieses Sumpfprodukt, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasserkernen wird in einer zwischengeschalteten

- 5 Destillationskolonne (29) in ein ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure aufgetrennt.

- 10 Das Kopfprodukt der Destillationskolonne (29), enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen an Essigsäure, wird anschließend über Leitung (19) der Ameisensäure-reindestillationskolonne (33) zugeführt. Diese Kolonne (33) wird dabei mit einem niedrigerem Druck betrieben als die
15 zwischengeschaltete Destillationskolonne (29). Die Druckdifferenz zwischen Kolonne (33) und Kolonne (29) beträgt dabei $0,1 \cdot 10^5$ Pa bis $25 \cdot 10^5$ Pa, bevorzugt $0,5 \cdot 10^5$ Pa bis $5 \cdot 10^5$ Pa. In der Ameisensäurereindestillationskolonne (33) wird der Produktstrom in reine Ameisensäure über Leitung (34) als
20 Kopfprodukt und ein gemischtes Sumpfprodukt enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser aufgetrennt. Dieses Sumpfprodukt wird über Leitung (32) zum Extraktstrom oder eine andere Einspeisestelle der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Raffinatstrom (15) aus dem Extraktor (7) und die wäßrige Phase (26) aus dem Phasentrenngefäß (25) werden der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt. Am Sumpf dieser Kolonne wird über Leitung (13) reines Wasser abgezogen. Das

- 30 Kopfprodukt dieser Kolonne wird dem Phasentrenner (9) zugeführt. Die dort anfallende organische Phase wird dem Extraktors (7) zurückgeführt, die wäßrige Phase wird über Leitung (10) in den Kopf der Stripperkolonne (11) eingespeist.

- 35 Von großem Vorteil bei dieser Verfahrensausführung ist es, daß durch die zusätzliche Ameisensäurereindestillation (33) unter geringerem Druck als in der Trennkolonne (29) die Anforderungen an die Trennschärfe der Trennkolonne (29) deutlich geringer

sind. Es ergibt sich dadurch eine deutliche Energieeinsparung bei stark verbesserter Ameisensäurereinheit gegenüber vergleichbaren Verfahren.

Weiterhin kann die Kondensationwärme der Destillationskolonne (29) im Sinne eines Wärmeverbunds zur Beheizung der Ameisendestillationskolonne (33) und der Lösungsmittelkolonne (11) verwendet werden. Die Reaktionswärme der diesen Trennverfahren vorgeschalteten Reaktionen, beispielsweise einer katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, kann ebenfalls zur Beheizung der Lösungsmitteldestillationskolonne (8), der Destillationskolonne (29), der Ameisendestillationskolonne (33) und der Essigsäuredestillationskolonne (5) verwendet werden.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Bezug auf die Abbildungen näher erläutert:

Beispiel 1:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom bestehend aus 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) in stationären Zustand ein Lösungsmittelrückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder zusammen. Der den Extraktor (7) über Leitung (15) verlassende Raffinatstrom setzte sich aus 44,7 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $2,75 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Ameisensäurereinkolonne (33) und

Essigsäurereinkolonne (5) wurden bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28) bei einer Temperatur von 147°C ein Strom, bestehend aus 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h Hochsieder abgeführt. Aus dem Phasentrenner (25), der über Leitung (24) mit Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde eine organische Phase über Leitung (27), enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,1 kg/h Wasser zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom der wäßrigen Phase über Leitung (26) setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,1 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

15

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von $154,1^\circ\text{C}$ ein Strom enthaltend 127,6 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder über Leitung (31) entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde bei einer Temperatur von $143,6^\circ\text{C}$ über Leitung (18) ein Strom enthaltend 0,06 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen.

20

Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurereinkolonne (33) über Leitung (34) betrug 2,4 kg/h Ameisensäure. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurereinkolonne (33) bei einer Temperatur von $106,2^\circ\text{C}$ ein Strom bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

30

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

35

Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6 kg/h an 97,5 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne

- 5 Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 20,5 kW

Sumpfheizung Trennkolonne (29): 10 kW

Sumpfheizung Ameisensäurereinkolonne (33): 5 kW

- 10 Sumpfheizung Essigsäurereinkolonne (5): 3,4 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4 kW

Die Summe von 43 kW entspricht 2,87 kW pro kg Säure

Beispiel 2:

- 15 In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom enthaltend 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder
- 20 zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) ein Lösungsmittelrückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsiedern zusammen. Der den Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15) setzte sich aus 44,6 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsiedern
- 30 zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $1,0 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Ameisensäurereinkolonne (33) wurde bei einem

35 Druck von $0,25 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonne (5) wurden bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde bei einer Temperatur von 110°C, über Leitung (28) ein Strom, enthaltend 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h ~~Hochsieder~~ abgeführt. Aus dem Phasentrenner (25),
5 der über Leitung (24) mit dem Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde über Leitung (27) eine organische Phase, enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,0 kg/h Wasser zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom wäßriger Phase über Leitung (26)
10 setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,0 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von 117,8 °C über Leitung (31) ein Strom, bestehend
15 aus 12,6 kg/h ~~Essigsäure~~ und 0,1 kg/h ~~Hochsieder~~ entnommen. Am Sumpf der ~~Essigsäurereinkolonne (5)~~ wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von 143,6 °C ein ~~Strom~~, bestehend aus 0,1 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h ~~Hochsieder~~ entnommen.

20 Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurereinkolonne (33) über Leitung (34) betrug 2,4 kg/h ~~Ameisensäure~~. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurereinkolonne (33) bei einer Temperatur von 68,6 °C ein Strom, bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser,
30 ~~0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h~~ ~~Hochsieder~~. Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure
35 und 0,01 kg/h Wasser zusammen.

Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6

kg/h an 97,5 Gew-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 30 kW

5 Sumpfheizung Trennkolonne (29): 18 kW

Sumpfheizung Ameisensäurereinkolonne (33): 3 kW

Sumpfheizung Essigsäurereinkolonne (5): 5 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4,5 kW

Die Summe von 60,5 kW entspricht 4,05 kW pro kg Säure

10

Beispiel 3:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 2 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer

15 (6) ein Rohsäurestrom, bestehend aus 12,8 kg/h Essigsäure, 2,5 kg/h Ameisensäure, 48,6 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder

zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) ein Lösungsmittelrückstrom, bestehend aus 179,7

kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 1,9 kg/h Wasser, 0,4 kg/h

20 Essigsäure und 0,1 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den

Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 178,3

kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 9,8 kg/h Wasser, 2,6 kg/h

Ameisensäure und 0,2 kg/h Hochsieder zusammen. Der den

Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15)

setzte sich aus 40,7 kg/h Wasser, 1,3 kg/h MTBE, 0,2 kg/h

Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder

zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die

30 Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $2,75 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonne (5) wurde bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28)

35 bei einer Temperatur von 148,7°C ein Strom, enthaltend 12,6

kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure, 0,1 kg/h Wasser und 0,2

kg/h Hochsieder abgeführt. Der über Kopf durch Leitung (24)

abgetrennte Teilstrom wurde dem Phasentrenner (25) zugeführt

und dort aufgetrennt. Die erhaltene organische Phase, bestehend aus 177,9 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 1,8 kg/h Wasser wurde über Leitung (27) in den Extraktor (7) zurückgeführt. Der Abstrom an wässriger Phase über Leitung (26) setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,02 kg/h Ameisensäure, 7,8 kg/h Wasser und 0,4 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde über Leitung (31) bei einer Temperatur von 154,2 °C ein Strom, bestehend aus 12,5 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von 150 °C ein Strom aus 0,04 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsiedern entnommen.

Der Abstrom aus dem Kopf der Destillationskolonne (29) über Leitung (19) enthielt 0,01 kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure und 0,01 kg/h Wasser. Über Leitung (35) wurden aus der Kolonne (29) ein Seitenabzugsstrom, enthaltend 0,05 kg/h Essigsäure, 0,8 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Wasser entnommen.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,5 kg/h Wasser, 0,3 kg/h Essigsäure, 0,08 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase zum Extraktor über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) setzte sich aus 1,7 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

30

Um die Rohsäuremischung in 1,6 kg/h an 98,6 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,99 Gew.-%iger Essigsäure und 49,4 kg/h an 98,1 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

35 Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 22,5 kW
Sumpfheizung Trennkolonne (29): 10 kW
Sumpfheizung Essigsäurereinkolonne (5): 4 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4,5 kW
Die Summe von 41 kW entspricht 2,9 kW pro kg Säure

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches
5 aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und
Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels
in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der
Raffinatstrom mit einem Großteil des Wassers einer
Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers
10 zugeführt wird und der Extraktstrom in eine
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der
in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A),
bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine
Mischung (B) bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und
15 Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung
der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer
Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und
Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem
Phasentrenner zugeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit
20 Restanteilen an Lösungsmittel zur
Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase
zum Extraktor (7) zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter Normaldruck
betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter erhöhtem Druck
30 zwischen $1 \cdot 10^5$ und $50 \cdot 10^5$ Pa betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
der Extraktor ein- oder mehrstufig betrieben wird.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
der Lösungsmittelkreislauf im Extraktor im Gegenstrom zur
Rohsäure verläuft.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Ether, Ester, Ketone und Alkohole eingesetzt werden.

5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Ethylbutylether, Ethylacetat und Isopropylacetat verwendet werden.

10

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 und 20-fachen liegt.

15

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $50 \cdot 10^5$ Pa betrieben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben wird, daß noch geringe Mengen an Wasser im Produktstrom verbleiben.

20

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) mit einem Seitenabzug ausgerüstet ist, aus dem ein Teilstrom wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung (B), bestehend aus den Komponenten Essigsäure, Ameisensäure, Schwersiedern und Wasserresten in einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) in ein ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure aufgetrennt wird, wobei das Sumpfprodukt aus Kolonne (29) in einer nachgeschalteten Essigsäuredestillationskolonne

30

35

(5) in reine Essigsäure und Schwersieder aufgetrennt wird und das Kopfprodukt aus Kolonne (29) einer Ameisensäurereindestillationskolonne (33) zugeführt wird, ~~wos in reine Ameisensäure als Kopfprodukt, und ein~~
5 ~~gemischtes Sumpfprodukt~~ enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und ~~Wasser~~ aufgetrennt wird, welches dem Extraktstrom zur Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt wird.

10 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ameisensäurereindestillationskolonne (33) bei einem um $0,1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$ Pa niedrigeren Druck als die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) betrieben wird.

15 14. Verfahren nach ~~Anspruch 1~~ bis 13, ~~dadurch gekennzeichnet,~~ daß die ~~Kondensationswärmer der Destillationskolonne (29)~~ zur Beheizung ~~der Ameisensäuredestillationskolonne (33)~~ und/oder der Lösungsmitteldestillationskolonne (11) verwendet wird.

20 15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionswärme der vorgeschalteten Reaktion zur Beheizung einer oder mehrerer der Kolonnen umfassend, die Lösungsmitteldestillationskolonne (8), die Destillationskolonne (29), die Essigsäuredestillationskolonne (5) und die Ameisensäuredestillationskolonne (33), verwendet wird.

Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers

10 zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus

15 Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B) bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer

20 Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem Phasentrenner zugeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel der Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase dem Extraktor (7) zurückgeführt wird.

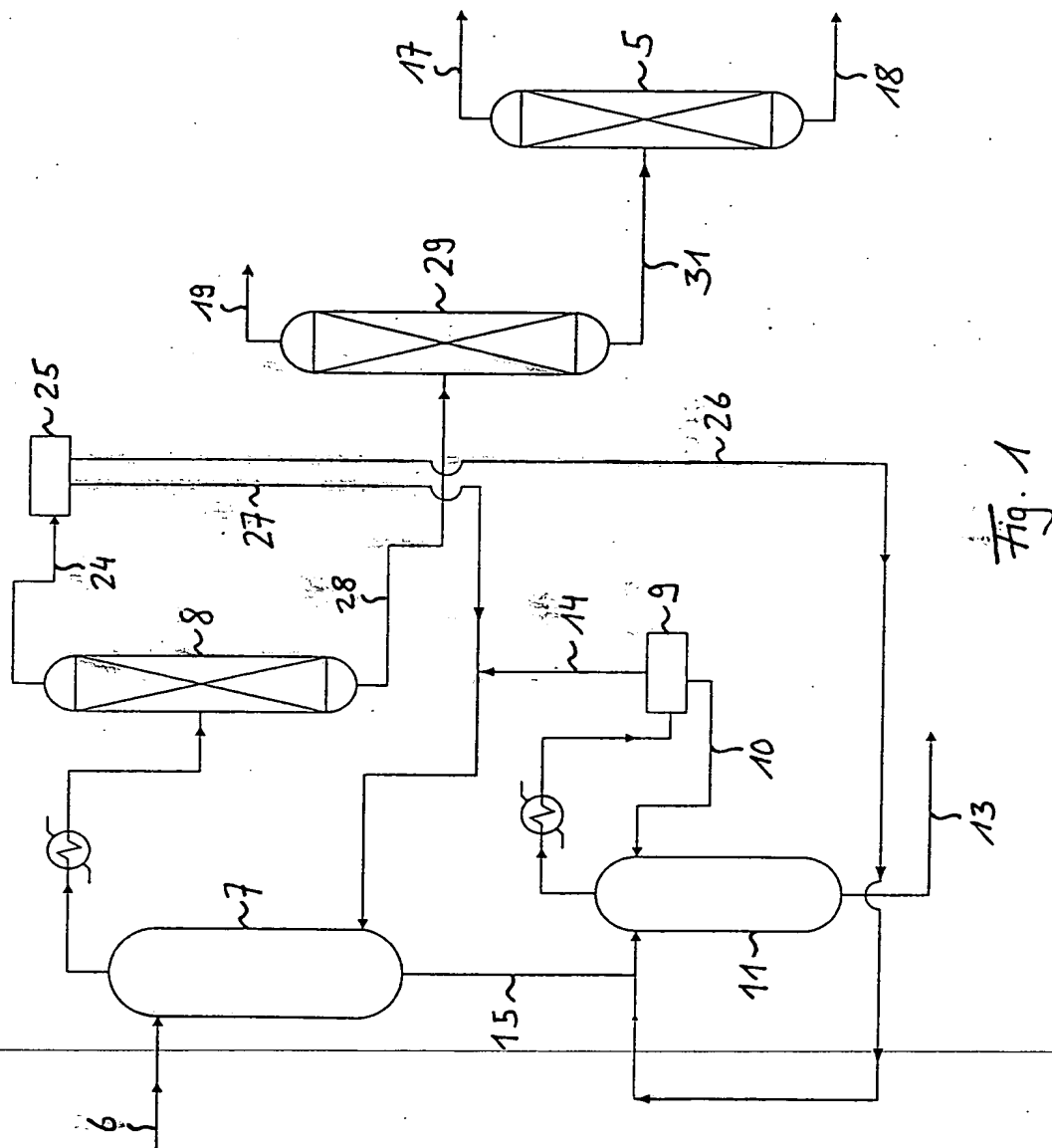


Fig. 1

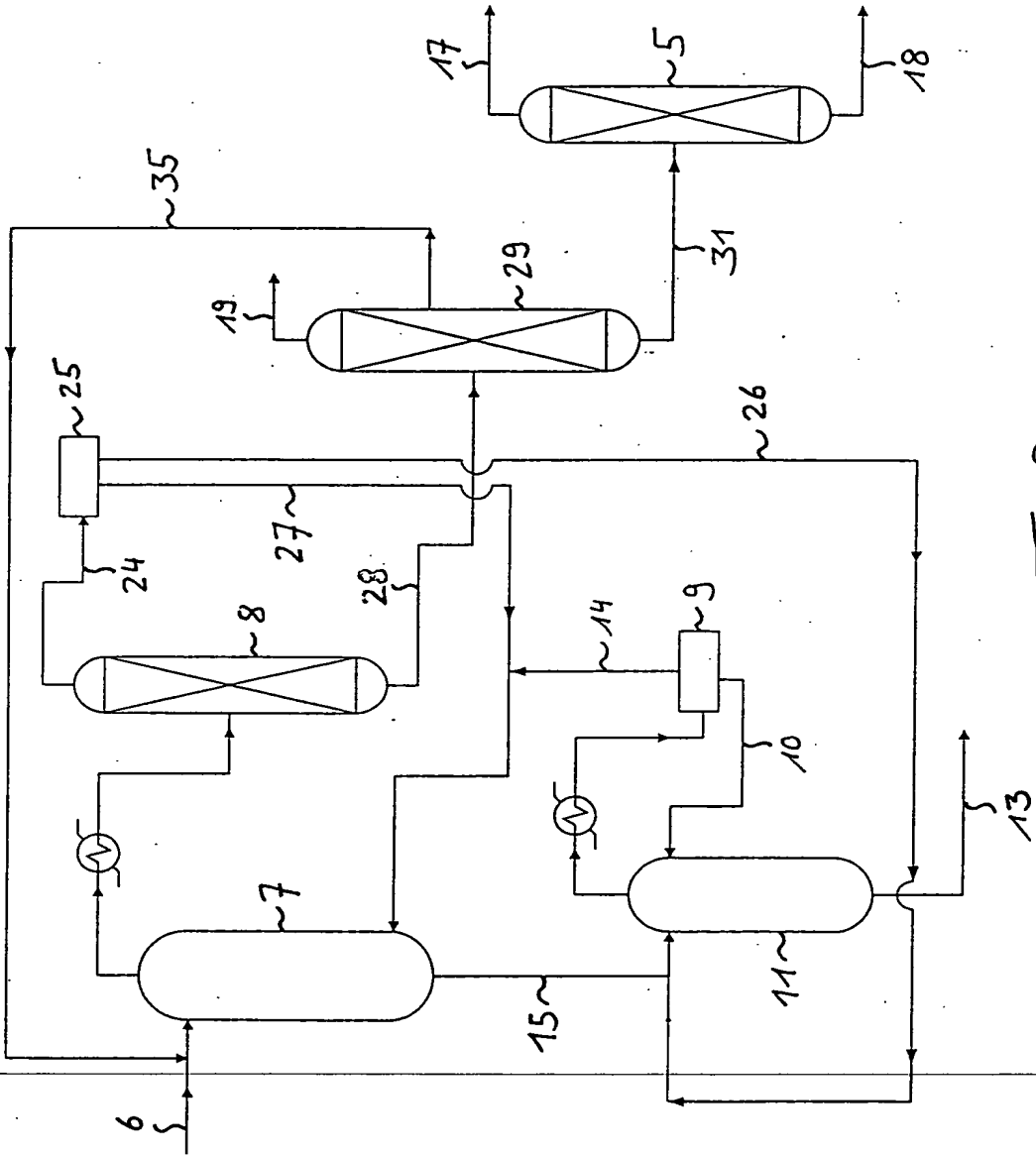


Fig. 2

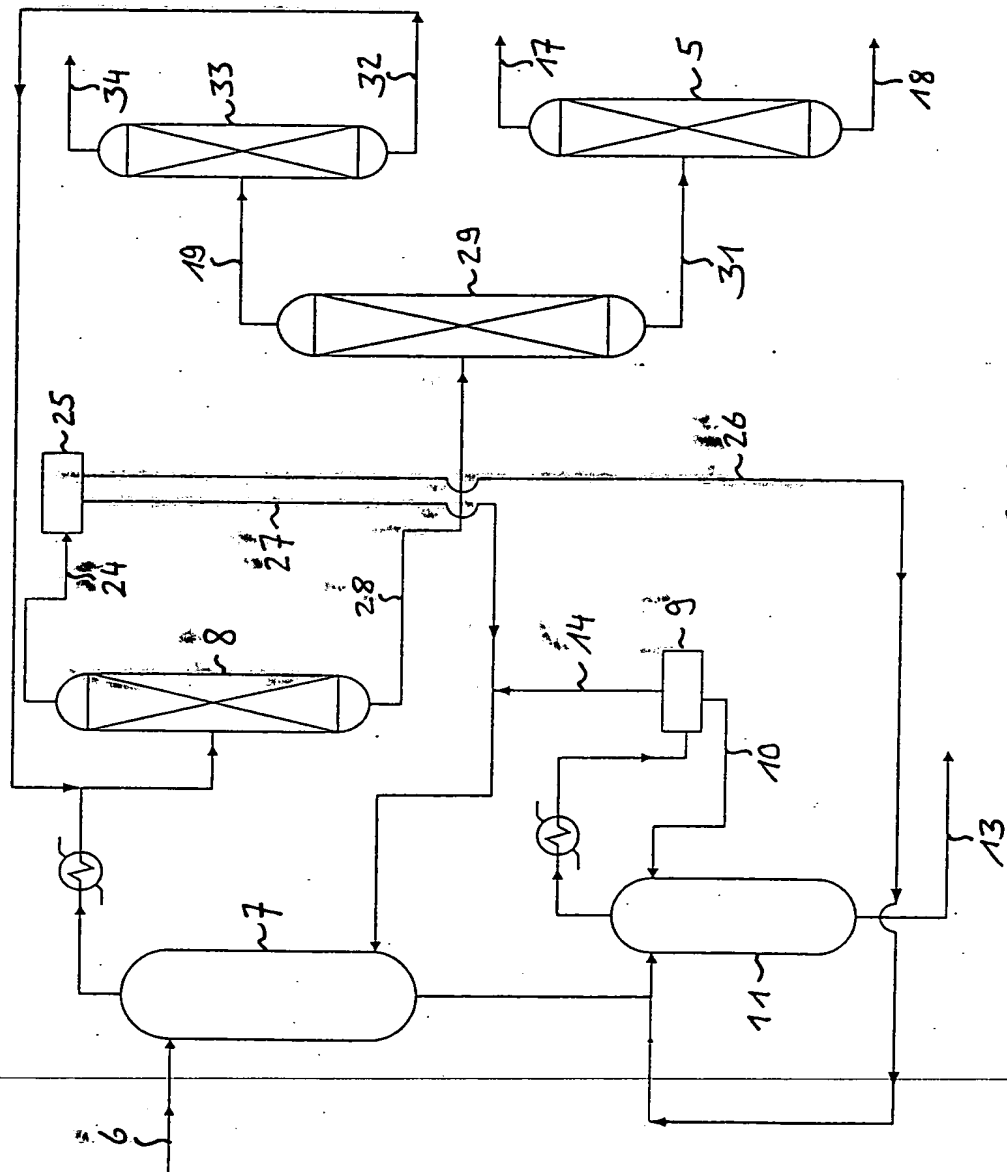


Fig. 3